

EUROPEAN PATENT OFFICE

Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 07316366
PUBLICATION DATE : 05-12-95

APPLICATION DATE : 24-05-94
APPLICATION NUMBER : 06109259

APPLICANT : POLYPLASTICS CO;

INVENTOR : SERIZAWA HAJIME;

INT.CL. : C08L 23/26 C08K 3/00 C08K 7/02 C08K 7/22 C08L 59/00 C08L 59/00 C08L 59/00

TITLE : RESIN COMPOSITION

ABSTRACT : PURPOSE: To obtain the resin composition comprising a specific polyacetal resin and an acid anhydride-modified polyolefin resin, improved in impact resistance and appearance without impairing the mechanical and thermal characteristics of the polyacetal resin, and useful for automotive parts, etc.

CONSTITUTION: This resin composition comprises (A) 99-1 pts.wt. of a polyacetal resin containing ≥ 10 wt.% of a branched polyacetal resin having a branched structure in the molecular chain and having an OH group content of ≥ 25 mmol/ kg, and (B) 1-99 pts.wt. of an acid anhydride-modified polyolefin resin. The resin composition may preferably contain (C) an esterification catalyst such as a pyridine compound or a tertiary amine compound in an amount of ≤ 5 pts.wt. per 100 pts.wt. of A+B in addition to the components A and B, or the component B may preferably be prepared by modifying 100 pts.wt. of the polyolefin resin with 0.01-30 pts.wt. of an acid anhydride.

COPYRIGHT: (C)1995,JPO

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 07-316366

(43)Date of publication of application : 05.12.1995

(51)Int.Cl.

C08L 23/26

C08K 3/00

C08K 7/02

C08K 7/22

C08L 59/00

C08L 59/00

C08L 59/00

(21)Application number : 06-109259

(71)Applicant : POLYPLASTICS CO

(22)Date of filing : 24.05.1994

(72)Inventor : MIYAWAKI KEIICHI
SERIZAWA HAJIME

(54) RESIN COMPOSITION

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain the resin composition comprising a specific polyacetal resin and an acid anhydride-modified polyolefin resin, improved in impact resistance and appearance without impairing the mechanical and thermal characteristics of the polyacetal resin, and useful for automotive parts, etc.

CONSTITUTION: This resin composition comprises (A) 99-1 pts.wt. of a polyacetal resin containing ≥ 10 wt.% of a branched polyacetal resin having a branched structure in the molecular chain and having an OH group content of ≥ 25 mmol/kg, and (B) 1-99 pts.wt. of an acid anhydride-modified polyolefin resin. The resin composition may preferably contain (C) an esterification catalyst such as a pyridine compound or a tertiary amine compound in an amount of ≤ 5 pts.wt. per 100 pts.wt. of A+B in addition to the components A and B, or the component B may preferably be prepared by modifying 100 pts.wt. of the polyolefin resin with 0.01-30 pts.wt. of an acid anhydride.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

06.04.2001

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japan Patent Office

*** NOTICES ***

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] (A) The hydroxyl-group content which had branching structure in the chain is 25 mmol(s)/kg. The polyacetal resin 99 - 1 weight section, and (B) containing the 10 % of the weight or more of the above branch-type polyacetal resin Resin constituent which consists of an acid-anhydride denaturation polyolefine system resin 1 - the 99 weight sections.

[Claim 2] Furthermore, (A) A component and (B) A total of 100 of a component It is (C) to the weight section. Resin constituent according to claim 1 which comes to blend below the esterification reaction catalyst 5 weight section.

[Claim 3] Furthermore, (A) A component and (B) A total of 100 of a component It is (D) to the weight section. Bulking agent 100 which consists of one or more sorts chosen from a fibrous bulking agent and powder granular bulking agent, a tabular bulking agent, and a hollow-like bulking agent Resin constituent according to claim 1 or 2 which comes to blend below the weight section.

[Claim 4] (B) an acid-anhydride denaturation polyolefine system resin -- 100 of a polyolefine system resin the weight section -- an acid anhydride 0.01 - 30 weight sections -- denaturation -- resin constituent of the claim 1-3 which is a thing the bottom given in any 1 term

[Claim 5] (C) The resin constituent of the claim 2-4 which is one sort chosen from the group which an esterification reaction catalyst becomes from pyridines, its derivative or those salts and tertiary amine, or the derivative of those, or two sorts or more given in any 1 term.

[Claim 6] (C) The resin constituent of the claim 2-4 which is one sort chosen from the group which an esterification reaction catalyst becomes from quaternary ammonium salt or its derivative, an aliphatic organic acid, aromatic organic acids or those salts, an organometallic compound, a zinc chloride, magnesium titanate, and magnesium zirconate, or two sorts or more given in any 1 term.

[Translation done.]

*** NOTICES ***

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Application] this invention improves the compatibility between the resins of the polymer blend which consists of polyacetal resin and a polyolefine system resin, and it relates to the resin constituent which realized shock-proof improvement, without spoiling the mechanical and thermal property of polyacetal resin.

[0002]

[Description of the Prior Art] Polyacetal resin has the property which was excellent in a mechanical and thermal property, an electrical property, sliding nature, a moldability, the dimensional stability of mold goods, etc., and is widely used as an electrical machinery and apparatus, autoparts, precision instrument parts, etc. as a structural material, a mechanism element, etc. however -- for example, a field impact strength is inadequate for the portion for which high shock resistance is needed like housing of home electronics -- etc. -- it has the fault Although the method of blending rubber-like components, such as polyurethane and an olefin system elastomer, in order to improve this point has been tried, since the compatibility of the ERASUMA component and polyacetal resin which were added is not good. Only by carrying out melting kneading simply, a maldistribution occurs, the property which was excellent in polyacetal resin since the interface bond strength between both resins was inadequate is spoiled, surface ablation of mold goods is caused, or there is a fault -- shock resistance is not obtained enough. Although improvement of blending with polyacetal resin the copolymer which introduced the comonomer component with polar methyl methacrylate etc. into polyolefin resin in order to conquer this point, and the resin which contains a reactant glycidyl group in the molecular structure was performed, it will not have resulted, by the time it is put in practical use by the shock-proof improvement of a polyacetal being still inadequate.

[0003]

[Means for Solving the Problem] Then, the polyolefine system resin which has the acid-anhydride machine which is rich in reactivity in polyacetal resin as a result of this invention person's etc. examining this point wholeheartedly, By blending the polyacetal resin (wealth hydroxyl-group polyacetal resin being called hereafter) containing more hydroxyl groups used as a reactive site than usual the compatibility of polyacetal resin and a polyolefine system resin was improved, and polyacetal resin was excellent -- mechanical -- It succeeded in considering as the forming resin material to which shock resistance was added, without spoiling a thermal property (Japanese Patent Application No. No. 349047 [four to], Japanese-Patent-Application-No. 5-27675 number, Japanese Patent Application No. No. 179573 [five to], Japanese Patent Application No. No. 237767 [five to]). Then, as a result of advancing examination further, when the branch-type thing which has branching structure in a chain as this wealth hydroxyl-group polyacetal resin especially is used, it finds out that the still bigger improvement effect is acquired, and came to complete this invention. That is, this invention is (A). The hydroxyl-group content which had branching structure in the chain is 25 mmol(s)/kg. The polyacetal resin 99 - 1 weight section, and (B) containing the 10 % of the weight or more of the above branch-type polyacetal resin It is the resin constituent which consists of an acid-anhydride denaturation polyolefine system resin 1 - the 99 weight sections.

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平7-316366

(43)公開日 平成7年(1995)12月5日

(51)Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 L 23/26	L D A			
C 0 8 K 3/00	K D Y			
7/02	K F T			
7/22	K F T			
C 0 8 L 59/00	L M M			

審査請求 未請求 請求項の数6 O L (全 8 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号	特願平6-109259	(71)出願人	390006323 ポリプラスチックス株式会社 大阪府大阪市中央区安土町2丁目3番13号
(22)出願日	平成6年(1994)5月24日	(72)発明者	宮脇 恵一 静岡県富士市宮下324
		(72)発明者	芹澤 肇 静岡県三島市三恵台21-4
		(74)代理人	弁理士 古谷 肇 (外3名)

(54)【発明の名称】 樹脂組成物

(57)【要約】

【目的】 ポリアセタール樹脂とポリオレフィン系樹脂とから成るポリマーブレンドの樹脂間の親和性を改良し、ポリアセタール樹脂の機械的、熱的特性を損なうことなく耐衝撃性の改良を実現した樹脂組成物を提供する。

【構成】 (A) 分子鎖中に枝分かれ構造を持った水酸基含有量が25mmol/kg以上の分岐型ポリアセタール樹脂10重量%以上を含むポリアセタール樹脂99～1重量部と (B) 酸無水物変性ポリオレフィン系樹脂1～99重量部とからなる樹脂組成物。

【特許請求の範囲】

【請求項1】(A) 分子鎖中に枝分かれ構造を持った水酸基含有量が25mmol/kg 以上の分岐型ポリアセタール樹脂10重量%以上を含むポリアセタール樹脂99～1重量部と(B) 酸無水物変性ポリオレフィン系樹脂1～99重量部とからなる樹脂組成物。

【請求項2】更に、(A) 成分と(B) 成分の合計100重量部に対して、(C) エステル化反応触媒5重量部以下を配合してなる請求項1記載の樹脂組成物。

【請求項3】更に、(A) 成分と(B) 成分の合計100重量部に対して、(D) 繊維状充填剤、粉粒状充填剤、板状充填剤及び中空状充填剤から選ばれる1種以上から成る充填剤100重量部以下を配合してなる請求項1又は2記載の樹脂組成物。

【請求項4】(B) 酸無水物変性ポリオレフィン系樹脂が、ポリオレフィン系樹脂の100重量部を酸無水物0.01～30重量部で変性したものである請求項1～3の何れか1項記載の樹脂組成物。

【請求項5】(C) エステル化反応触媒が、ピリジン類もしくはその誘導体又はそれらの塩、及び3級アミン類もしくはその誘導体からなる群より選ばれる1種又は2種以上である請求項2～4の何れか1項記載の樹脂組成物。

【請求項6】(C) エステル化反応触媒が、4級アンモニウム塩もしくはその誘導体、脂肪族有機酸、芳香族有機酸又はそれらの塩、有機金属化合物、塩化亜鉛、マグネシウムチタネート及びマグネシウムジルコネートからなる群より選ばれる1種又は2種以上である請求項2～4の何れか1項記載の樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、ポリアセタール樹脂とポリオレフィン系樹脂とから成るポリマーブレンドの樹脂間の親和性を改良し、ポリアセタール樹脂の機械的、熱的特性を損なうことなく耐衝撃性の改良を実現した樹脂組成物に関する。

【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】ポリアセタール樹脂は、機械的、熱的特性、電気的特性、摺動性、成形性、成形品の寸法安定性等において優れた特性を持っており、構造材料や機構部品等として電気機器、自動車部品、精密機械部品等として広く使用されている。しかし、例えば家電製品のハウジングなどのように高い耐衝撃性を必要とされる部分には面衝撃強度が不十分である等の欠点を有している。この点を改善するために、例えばポリウレタンやオレフィン系エラストマー等のゴム状成分をブレンドするなどの方法が試みられてきたが、添加したエラストマー成分とポリアセタール樹脂との親和性が良くないために単純に熔融混練しただけでは分散不良が起きたり、両樹脂間の界面結合強度が不十分

な為にポリアセタール樹脂の優れた特性が損なわれたり、成形品の表層剥離を起こしたり、耐衝撃性が十分得られない等の欠点がある。この点を克服するために、例えばポリオレフィン樹脂にメチルメタクリレート等の極性なコモノマー成分を導入した共重合体や、反応性のグリシジル基を分子構造中に含む樹脂をポリアセタール樹脂に配合する等の改良が行われたが、ポリアセタールの耐衝撃性の改善が未だ不十分で実用化されるまでには至っていない。

【0003】

【課題を解決するための手段】そこで、本発明者等はかかる点について鋭意検討した結果、ポリアセタール樹脂に反応性に富む酸無水物基を持つポリオレフィン系樹脂と、反応部位となる水酸基を通常より多く含むポリアセタール樹脂（以下、富水酸基ポリアセタール樹脂と称する）とを配合することで、ポリアセタール樹脂とポリオレフィン系樹脂との親和性を改良し、ポリアセタール樹脂の優れた機械的、熱的特性を損なうことなく耐衝撃性を付加された成形樹脂材料とすることに成功した（特願平4-349047号、特願平5-27675号、特願平5-179573号、特願平5-237767号）。その後、更に検討を進めた結果、特に、この富水酸基ポリアセタール樹脂として分子鎖中に分岐構造を持つ分岐型のものを使用した場合、更に大きな改善効果が得られることを見出し、本発明を完成するに至った。即ち本発明は、(A) 分子鎖中に枝分かれ構造を持った水酸基含有量が25mmol/kg 以上の分岐型ポリアセタール樹脂10重量%以上を含むポリアセタール樹脂99～1重量部と(B) 酸無水物変性ポリオレフィン系樹脂1～99重量部とからなる樹脂組成物である。

【0004】以下、本発明の構成成分について説明する。本発明の(A) 成分は以下で説明される分岐型富水酸基ポリアセタール樹脂を含むポリアセタール樹脂である。ここで分岐型富水酸基ポリアセタール樹脂とは、オキシメチレン単位(-CH₂O-)を主たる繰返し単位とする高分子化合物を主成分とする熱可塑性樹脂で、分子鎖中に枝分かれ構造を有し、水酸基含有量が25mmol/kg 以上であることを特徴とする。分岐構造を有することを除けば一般に使用されているポリアセタール樹脂と同様、ホルムアルデヒド、もしくはトリオキサン、テトラオキサン等の1種又は2種以上、又は該単量体とエチレンオキシド、プロピレンオキシド、オキサシクロブタン、1,3-ジオキサソラン、1,4-ブタンジオールホルマール、ジエチレングリコールホルマール等の環状エーテル、β-プロピオラクトン、γ-ブチロラクトン等の環状エステル、あるいはある種のビニル化合物等をモノマー及びコモノマーとして使用出来る。分岐型ポリアセタール樹脂は、該モノマー及びコモノマーを通常の方法にて重合する際に、更に分岐構造を生ぜしめる為の分岐剤を少量添加することにより得ることが出来る。その重合度や、分岐の度合、共重合組成比、共重合タイプを問わない。こ

の分岐型富水酸基ポリアセタール樹脂を製造する方法としては、例えば、トリオキサンと少量のエチレンオキシドを BF_3 等のカチオン開始剤にて重合を行う際に、グリセリン、グリシドール、グリセロールホルマール等の分岐剤を添加する方法、更にこれに水、エチレングリコール等の水酸基を含有する化合物を少量添加する方法等があるが、その製造方法は特に限定するものではなく、分子鎖中の水酸基の結合部位も特に制限するものではない。分岐型富水酸基ポリアセタール樹脂中の水酸基含有量は、 25mmol/kg 以上、好ましくは 30mmol/kg 以上である。水酸基含有量が少ない場合、本発明の効果を得ることが出来ない。又、水酸基含有量が 25mmol/kg 以上であれば、その分子末端の一部もしくは全部がエーテル結合、エステル結合等に変換されていてもよい。一方、分岐に関しては、分岐型富水酸基ポリアセタール樹脂を重合する時に所定量の分岐剤を配合したとしても全ての分子に分岐が導入されるとは限らない為、製造方法によっては直鎖型のポリアセタール樹脂が含有されている場合があるが、これにより本発明の効果が損なわれるものではない。又、樹脂の物性や成形性のバランスをとる為に更に直鎖型のポリアセタール樹脂を加えることも可能である。ここで言う直鎖型ポリアセタール樹脂とは、オキシメチレン単位 $(-\text{CH}_2\text{O}-)$ を主たる繰り返し単位とする高分子化合物を主成分とする熱可塑性樹脂で、オキシメチレン鎖の分岐構造を持たないものである。直鎖型ポリアセタール樹脂は、ホルムアルデヒド、もしくはトリオキサン、テトラオキサン等の1種又は2種以上を通常の方法にて重合したもの、又はこれらの2種以上からなる共重合体、又は該単量体とエチレンオキシド、プロピレンオキシド、オキサシクロブタン、1,3-ジオキサラン、1,4-ブタンジオールホルマール、ジエチレンホルマール等の環状エーテル、 β -プロピオラクトン、 γ -ブチロラクトン等の環状エステル、あるいはある種のビニル化合物等の共重合体で、その重合度や、ホモポリマーかコポリマーか、共重合組成比、共重合体タイプ、水酸基含有量に関して特に制限するものではない。又、その分子末端の一部がエーテル結合、エステル結合等に変換されていてもかまわない。本発明の(A)成分には分岐型富水酸基ポリアセタール樹脂が10重量%以上含まれていれば本発明の効果を得ることができる。又、直鎖型ポリアセタール樹脂を加える場合、その添加する時期も特に制限するものではなく、場合によっては、分岐型富水酸基ポリアセタール樹脂と他の(B)、(C)、(D)成分を配合した後に更に直鎖型ポリアセタール樹脂を添加する方法等も可能である。

【0005】本発明の(B)成分はポリオレフィン系樹脂を酸無水物で変性した酸無水物変性ポリオレフィン系樹脂である。ここで用いられるポリオレフィン系樹脂としては、エチレン、プロピレン、ブテン、ヘキセン、オクテン、ノネン、デセン、ドデセン等の α -オレフィンの

単独重合体、又はこれらの二種以上から成るランダム、ブロック、又はグラフト共重合体、又はこれらに1,4-ヘキサジエン、ジシクロペンタジエン、5-エチリデン-2-ノルボルネン、2,5-ノルボナジエン等の非共役ジエン、ブタジエン、イソプレン、ビベリレン等の共役ジエン成分、アクリル酸、メタクリル酸等の α 、 β -不飽和酸又はそのエステル等の誘導体、アクリロニトリル、スチレン、 α -メチルスチレン等の芳香族ビニル化合物、又は酢酸ビニル等のビニルエステル、ビニルメチルエーテル等のビニルエーテルやこれらのビニル系化合物の誘導体等のモノマー成分のうちの1種以上を含んで成るランダム、ブロック、又はグラフト共重合体が挙げられ、その重合度、側鎖や分岐の有無や程度、共重合組成比等の如何を問わない。又、変性に使用する酸無水物としては、無水マレイン酸、無水シトラコン酸、無水イタコン酸、テトラヒドロ無水フタル酸、無水ナジック酸、無水メチルナジック酸、アリル無水コハク酸等の不飽和カルボン酸無水物、またはその誘導体から選ばれる1種以上である。その変性方法としては、ポリオレフィン系樹脂と無水マレイン酸等の不飽和カルボン酸無水物又はその誘導体を溶液状態又は熔融状態で適当な有機過酸化化物等のラジカル開始剤と加熱して反応させる方法等が好適であるが、特にその製造法を限定するものではない。ここで、両成分の配合量は、ポリオレフィン系樹脂100重量部に対して、酸無水物0.01~30重量部が適当である。酸無水物変性ポリオレフィン系樹脂中の有効な酸無水物の量が少なすぎる場合にはポリアセタール樹脂とポリオレフィン系樹脂間の親和性が十分に改善されないため、本発明の効果が得られず、多すぎた場合にはゲル化を起こし、分散性不良や成形不良の原因になる場合がある。本発明における(B)成分の配合割合は、(A)、(B)両成分の合計100重量部中に(B)成分が1~99重量部、好ましくは5~40重量部である。成分(B)の配合量が過大であった場合ポリアセタール樹脂の特性を損なってしまう場合がある。

【0006】本発明で用いられる(C)成分のエステル化反応促進用の触媒は必ずしも必須の成分ではないが、添加した場合、耐衝撃性や機械的強度の点でより好ましい結果が得られる。(C)成分としては、ビリジン、4-ジメチルアミノビリジン、4-ピロリジノビリジン等のビリジン誘導体やその塩、トリエチルアミン、トリメチルアミン、トリエチレンジアミン、N,N'-ジメチルピペリジン、ベンジルメチルアミン、ジメチルアニリン等の三級アミン類及びその誘導体、トリメチルベンジルアンモニウムクロライド等の4級アンモニウム塩及びその誘導体、酢酸、安息香酸等の脂肪族や芳香族有機酸や酢酸ナトリウム、ラウリル硫酸ナトリウム、パラトルエンスルホン酸ナトリウム等の有機酸の塩、テトラブチルジルコネート、ジルコニウムナフテート、テトラブチルチタネート、テトラオクチルチタネート、テトラフェニルス

ズ、酢酸亜鉛、シュウ酸第一スズ、ナフテン酸亜鉛、鉄アセチルアセテート、ナフテン酸マンガ、トリフェニルアンチモン、トリブチルアンチモン、トリフェニルビスマス、ジブチルスズジクロライド等の有機金属化合物、塩化亜鉛、マグネシウムチタネート、マグネシウムジルコネートの各種の金属化合物等が挙げられ、これらの内の1種以上を添加することが出来る。成分(C)の添加量は(A)成分と(B)成分の合計100重量部に対して5重量部以下が適当である。触媒量が多すぎた場合は、変色等の原因になる場合がある。

【0007】本発明で用いる成分(D)の充填剤は必ずしも必須も成分ではないが、機械的強度、耐熱性、寸法安定性、電気的性質等の性能に優れた成形品を得るためには配合することが好ましい。成分(D)としては目的に応じて繊維状、粉粒状、板状、又は中空状の充填剤が用いられる。繊維状充填剤としては、ガラス繊維、アスベスト繊維、カーボン繊維、シリコン繊維、シリカ・アルミナ繊維、ジルコニア繊維、窒化硼素繊維、窒化硅素繊維、硼素繊維、チタン酸カリ繊維、更に、ステンレス、アルミニウム、チタン、銅、真鍮等の金属繊維状物等の無機質繊維状物質が挙げられる。特に代表的な繊維状充填剤はガラス繊維又はカーボン繊維である。なお、芳香族ポリアミド樹脂、フッ素樹脂、アクリル樹脂等の高融点有機質繊維状物質も使用することが出来る。粉粒状充填剤としては、カーボンブラック、シリカ、石英粉末、ガラスビーズ、ガラス粉、硅酸カルシウム、硅酸アルミニウム、カオリン、タルク、クレイ、硅藻土、ウォラスナイトの如き硅酸塩、酸化鉄、酸化チタン、アルミナの如き金属酸化物、硫酸カルシウム、硫酸バリウムの如き金属の硫酸塩、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、ドロマイト等の炭酸塩、その他の炭化硅素、窒化硅素、窒化硼素、各種金属粉末等が挙げられる。板状充填剤としては、マイカ、ガラスフレーク、各種金属箔等が挙げられる。又、中空状充填剤としては、シラスバルーン、金属バルーン、ガラスバルーン等が挙げられる。これら充填剤の表面は、有機シラン、有機ボラン、有機チタネート、ウレタン等により処理されたものも好ましく用いることができる。これらの充填剤は1種又は2種以上を併用して使用することが可能である。成分(D)の添加量は(A)、(B)両成分の合計100重量部に対して、100重量部以下であり、添加量が過大になると成形加工性や靱性を害し好ましくない場合がある。

【0008】本発明の組成物は、詳述した各成分を種々の方法で熔融混合することで調製される。例えば、分岐型富水酸基ポリアセタール樹脂及び直鎖型ポリアセタール樹脂と、酸無水物変性ポリオレフィン系樹脂、触媒の所定量を熔融混練し、冷却した後ベレット状に切断する方法が挙げられるが、各成分の配合時期やその方法については特に限定するものではない。尚、この時に必要に応じて酸化防止剤、紫外線吸収剤、光保護剤、塩基性補助剤、増核剤、可塑剤、潤滑剤、帯電防止剤、難燃剤、着色剤等の添加剤を本発明の物性を損なわない範囲において任意の量を配合することが出来る。更に、本発明の組成物にはその物性を損なわない範囲に限り他の重合体を適宜配合することが可能である。尚、本発明によって得られる組成物は、通常の方法で成形することが出来る。

【0009】

【発明の効果】本発明によって得られる組成物は、ポリアセタール樹脂とポリオレフィン系樹脂の親和性を改良することにより、熱的性質や機械的強度においてはポリアセタール樹脂の優れた性質を保持しつつ耐衝撃性を著しく改善し、分散樹脂の分散不良に基づく成形品の外観不良や表面剥離もなく、多くの用途が期待できる。

【0010】

【実施例】以下に実施例により本発明を更に具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。先ず、実施例で使用した分岐型及び直鎖型の富水酸基ポリアセタール樹脂を以下の如くして調製した。トリオキサン、ジオキソラン、分岐剤としてグリセロールホルマール、及び水を表1に示す如き配合、重合温度にて、オートクレーブ中にて重合を行い、分岐型富水酸基ポリアセタール樹脂I及びIIを得た。尚、NMR測定により分岐剤が組み込まれていること、及びGPC-LALLS(低角度レーザー光散乱検出器)法による検量線を直鎖型ポリアセタール樹脂の検量線と比較することにより、これらが分岐型であることを確認した。同様に、表1に示す如く、トリオキサン、ジオキソラン、及び水より直鎖型富水酸基ポリアセタール樹脂を重合した。次いで、分岐型及び直鎖型の富水酸基ポリアセタール樹脂の1kg当りの水酸基の含有量(mmol/kg)をNMR法により測定した。結果を表1に示す。

【0011】

【表1】

	単 位	分岐型富水酸基 ポリアセタール 樹脂 I	分岐型富水酸基 ポリアセタール 樹脂 II	直鎖型富水酸基 ポリアセタール 樹脂
トリオキサン	重量部	100	100	100
ジオキシラン	重量部	1.7	2.5	10
グリセロールホルマール	重量部	2.3	3.0	—
水	重量部	—	0.30	0.25
触媒 BP ₁	ppm	300	350	300
重合温度	℃	80 ~ 95	80 ~ 95	80 ~ 92
水酸基含有量	mmol/kg	100	260	100

【0012】実施例1

(A) 分岐型富水酸基ポリアセタール樹脂 I (水酸基含有量100mmol/kg) 75重量部と、ポリプロピレン樹脂 (三井石油化学工業 (株) 製、ハイボールJ440) の100 重量部を無水マレイン酸10重量部で変性した(B) 無水マレイン酸変性ポリプロピレン I の25重量部を混合し、30mmの2軸押出機にて設定温度190℃、スクリーン回転数80rpmで熔融混練し、ペレット化した。次いで、該ペレットより射出成形機にて試験片を成形し、下記アイゾット衝撃強度、表層剥離試験の評価を行った。結果を表2に示す。

〔アイゾット衝撃強度〕ASTM D256 に従い、ノッチ付きの衝撃強度(kgf・cm/cm)を測定した。

〔表層剥離試験〕試験片表面にセロテープを張り付け、引き剥がした後、剥離状況を目視で評価し、剥離の見られなかったものを○で、見られたものを×とした。

実施例2

(A) 分岐型富水酸基ポリアセタール樹脂 I に代えて、水酸基含有量が260mmol/kgの分岐型富水酸基ポリアセタール樹脂 II を75重量部配合した以外は実施例1と同様にして試験片を作成し、同様に評価した。評価結果を表2に示す。

比較例1

(A) 分岐型富水酸基ポリアセタール樹脂 II に代えて、水酸基含有量100mmol/kgの直鎖型富水酸基ポリアセタール樹脂を75重量部配合した以外は実施例2と同様に試験片を作成し同様に評価した。評価結果を表2に示す。

比較例2

(A) 直鎖型富水酸基ポリアセタール樹脂に代えて、一般のポリアセタール樹脂 (水酸基含有量14mmol/kg) を75重量部配合した以外は比較例1と同様に試験片を作成し同様に評価した。評価結果を表2に示す。

実施例3、4

* 表1に示す如く、(A) 分岐型富水酸基ポリアセタール樹脂 I の配合量を変化させた以外は実施例1と同様にして試験片を作成し、同様に評価した。組成と評価結果を表2に示す。

実施例5、比較例3

成分(A)として、分岐型富水酸基ポリアセタール樹脂 I と一般のポリアセタール樹脂を併用した以外は、実施例1と同様にして試験片を作成し同様に評価した。組成と評価結果を表2に示す。

実施例6、比較例4

成分(A)として、分岐型富水酸基ポリアセタール樹脂 II と一般のポリアセタール樹脂を併用した以外は、前記実施例、比較例と同様にして試験片を作成し同様に評価した。組成と評価結果を表2に示す。

比較例5

成分(A)として、直鎖型富水酸基ポリアセタール樹脂と一般のポリアセタール樹脂を併用した以外は、前記実施例、比較例と同様にして試験片を作成し同様に評価した。組成と評価結果を表2に示す。

【0013】実施例7

(B) 無水マレイン酸変性ポリプロピレン I に代えて、無水マレイン酸変性率をポリプロピレン100 重量部に対して5重量部とした無水マレイン酸変性ポリプロピレン II を用いた以外は実施例1と同様にして試験片を作製し、評価した。結果を表3に示す。

実施例8

成分(A)として、分岐型富水酸基ポリアセタール樹脂 I と一般のポリアセタール樹脂を併用した以外は実施例7と同様にして試験片を作成し、同様に評価した。組成と評価結果を表3に示す。

実施例9

(B) 無水マレイン酸変性ポリプロピレン II に代えて無水マレイン酸変性率をポリプロピレン100 重量部に対して

25重量部とした無水マレイン酸変性ポリプロピレンIIIを用いた以外は実施例8と同様にして試験片を作製し、同様に評価した。結果を表3に示す。

比較例6

(B) 無水マレイン酸変性ポリプロピレンIIに代えて、ポリプロピレン100重量部に対してマレイン酸10重量部で変性したマレイン酸変性ポリプロピレンを用いた以外は実施例7と同様にして試験片を作製し、同様に評価した。結果を表3に示す。

比較例7、8

(A) 成分を一般のポリアセタール樹脂に代えた以外は実施例7及び9と同様にして試験片を作成し、同様に評価した。組成と結果を表3に示す。

【0014】実施例10～12

実施例8に更に触媒としてジメチルアミノピリジンを添加し、実施例8と同様にして試験片を作成し、同様に評価した。組成と評価結果を表4に示す。

比較例9

(A) 成分を一般のポリアセタール樹脂のみにした以外は実施例11と同様にして試験片を作成し、同様に評価した。組成と評価結果を表4に示す。

実施例13、14

(C) 触媒成分をそれぞれトリエチレンジアミンもしくは酢酸ナトリウムに代えた以外は前記実施例と同様にして試験片を作成し同様に評価した。組成と評価結果を表4に示す。

【0015】実施例15

(B) 無水マレイン酸変性ポリプロピレンIに代えて、エチレン-プロピレン共重合体(EPR)100重量部に対*

*して無水マレイン酸10重量部で変性した無水マレイン酸変性EPRを用いた以外は実施例6と同様にして試験片を作製し、評価した。評価結果を表5に示す。

比較例10

(B) 無水マレイン酸変性EPRに代えて、未変性EPRを用いた以外は実施例15と同様にして試験片を作製し、評価した。評価結果を表5に示す。

比較例11、12

(A) 成分として、直鎖型富水酸基ポリアセタール樹脂又は一般のポリアセタール樹脂を用いた以外は実施例15と同様にして試験片を作製し、評価した。組成と、評価結果を表5に示す。

【0016】実施例16～17、比較例13～14

更に(D)成分としてガラスファイバーを配合した場合について、前記実施例及び比較例と同様に評価した。組成と評価結果を表6に示す。

実施例18～20

(D) ガラスファイバーに代えてガラスビーズ、マイカ、及びガラスバルーンを配合した場合について、前記実施例、比較例と同様にして試験片を作成し、同様に評価した。組成と評価結果を表6に示す。

実施例21

(D) 成分として、ガラスファイバーとガラスバルーンを併用した場合について前記実施例、比較例と同様にして試験片を作成し、同様に評価した。組成と評価結果を表6に示す。

【0017】

【表2】

	単位	実施例 1	実施例 2	比較例 1	比較例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	比較例 3	実施例 6	比較例 4	比較例 5
(A) 分岐型富水酸基ポリアセタール樹脂I	重量部	75				50	35	20	5			
(A) 分岐型富水酸基ポリアセタール樹脂II	重量部		75							25	5	
(A) 直鎖型富水酸基ポリアセタール樹脂	重量部			75								15
(A) ポリアセタール樹脂	重量部				75			55	70	50	70	60
ポリアセタール樹脂の水酸基含有量	mmol/kg	100	260	100	14	100	100	37	20	96	30	31
(B) 無水マレイン酸変性ポリプロピレンI	重量部	25	25	25	25	50	65	25	25	25	25	25
表面剥離試験	—	○	○	○	○	○	○	○	×	○	○	○
アイゾット衝撃強度 ASTM D256	kgf・cm/cm	15.5	16.9	13.0	1.8	17.2	17.6	13.8	2.2	15.4	10.6	10.7

【0018】

※ ※【表3】

11

12

	単 位	実施例 7	実施例 8	実施例 9	比較例 6	比較例 7	比較例 8
(A) 分岐型富水酸基ポリアセタール樹脂 I	重量部	75	30	30	75		
(A) ポリアセタール樹脂	重量部		45	45		75	75
ポリアセタール樹脂の水酸基含有量	mmol/kg	100	48	48	100	14	14
(B) 無水マレイン酸変性ポリプロピレンII	重量部	25	25			25	
(B) 無水マレイン酸変性ポリプロピレンIII	重量部			25			25
(B') マレイン酸変性ポリプロピレン	重量部				25		
表層剥離試験	—	○	○	○	×	×	×
アイゾット衝撃強度 ASTM D256	kgf・cm/cm	14.7	16.1	15.8	2.0	1.9	1.7

【0019】

* * 【表4】

	単 位	実施例 10	実施例 11	実施例 12	比較例 9	実施例 13	実施例 14
(A) 分岐型富水酸基ポリアセタール樹脂 I	重量部	30	30	30		30	30
(A) ポリアセタール樹脂	重量部	45	45	45	75	45	45
ポリアセタール樹脂の水酸基含有量	mmol/kg	48	48	48	14	48	48
(B) 無水マレイン酸変性ポリプロピレンII	重量部	25	25	25	25	25	25
(C) 触媒 ジメチルアミノピリジン	重量部	0.1	1.5	4	1.5		
(C) 触媒 トリエチレンジアミン	重量部					0.5	
(C) 触媒 酢酸ナトリウム	重量部						0.5
表層剥離試験	—	○	○	○	×	○	○
アイゾット衝撃強度 ASTM D256	kgf・cm/cm	17.1	17.5	18.0	1.6	17.0	16.9

【0020】

※ ※ 【表5】

13		14			
	単 位	実施例 15	比較例 10	比較例 11	比較例 12
(A) 分岐型富水酸基ポリアセタール樹脂II	重量部	25	25		
(A) 直鎖型富水酸基ポリアセタール樹脂	重量部			75	
(A) ポリアセタール樹脂	重量部	50	50		75
ポリアセタール樹脂の水酸基含有量	mmol/kg	96	96	100	14
(B) 無水マレイン酸変性EPR	重量部	25		25	25
(B') 未変性EPR	重量部		25		
表層剝離試験	—	○	×	○	×
アイゾット衝撃強度 ASTM D256	kgf・cm/cm	20.5	2.2	15.3	1.7

【0021】

* * 【表6】

	単 位	実施例 16	実施例 17	比較例 13	比較例 14	実施例 18	実施例 19	実施例 20	実施例 21
(A) 分岐型富水酸基ポリアセタール樹脂II	重量部	25	25			25	25	25	25
(A) 直鎖型富水酸基ポリアセタール樹脂	重量部			75					
(A) ポリアセタール樹脂	重量部	50	50		75	50	50	50	50
ポリアセタール樹脂の水酸基含有量	mmol/kg	96	96	100	14	96	96	96	96
(B) 無水マレイン酸変性ポリプロピレンI	重量部	25	25	25	25	25	25	25	25
(C) 触媒 ジメチルアミノピリジン	重量部	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
(D) ガラスファイバー	重量部	25	50	25	25				20
(D) ガラスビーズ	重量部					30			
(D) マイカ	重量部						30		
(D) ガラスバルーン	重量部							30	10
表層剝離試験	—	○	○	○	×	○	○	○	○
アイゾット衝撃強度 ASTM D256	kgf・cm/cm	29.8	35.0	27.4	4.1	12.4	12.2	12.3	19.4

フロントページの続き

(51)Int. Cl.⁶
C08L 59/00識別記号
LMN
LMP

庁内整理番号

F I

技術表示箇所